

Japanese Examined Patent Application, Second Publication, No. 47-047863

Title: MANUFACTURING METHOD OF IMPACT RESISTANT GRAFT POLYMER

Claim:

A manufacturing method of an impact resistant graft polymer, comprising steps of:

carrying out a graft polymerization of 0.1 to 30 parts by weight of solid content in a diene polymer latex, and 70 to 99.9 parts by weight of a mixture of acrylate monomers composed of 99.5 to 95% by weight of alkyl acrylate having an alkyl group containing 2 to 12 carbon atoms and 0.1 to 5% by weight of multifunctional vinyl monomer; and

carrying out a graft polymerization of the graft-polymerized polymer, and 40 to 400 parts by weight of a total amount of monomers composed of 40% by weight or less of nitrile monomer selected from the group of monomers comprising acrylonitrile and methacrylonitrile; 60% by weight or less of alkyl methacrylate having an alkyl group containing 1 to 4 carbon atoms; and 20 to 80% by weight of styrene monomer selected from the group of monomers comprising styrene and α -methylstyrene.

⑤ Int. Cl.

C 08 f 19/00

⑥ 日本分類

26(3) E 311.1

26(3) E 112

26(3) E 162.1

26(3) E 162.21

26(3) E 171

26(3) A 15

25(1) C 318.11

日本国特許庁

⑪ 特許出願公告

昭47-47863

⑩ 特許公報

④ 公告 昭和47年(1972)12月2日

発明の数 1

(全9頁)

訂正アリ

1

2

④ 耐衝撃グラフト重合体の製造法

① 特 願 昭44-67150

② 出 願 昭44(1969)8月27日

⑦ 発 明 者 原 遵 司

横浜市戸塚区矢部町1541

同 日向寺昭夫

同所

同 菅崎和男

横浜市神奈川区三ツ沢中町12の2

⑦ 出 願 人 三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関3の2の5

代 理 人 弁 理 士 平沢秀江

発明の詳細な説明

本発明は耐候性、耐光性及び耐変色性のすぐれた耐衝撃グラフト重合体の製造法に関する。

従来、アクリロニトリル-スチレン共重合体、メタクリル酸メチル-スチレン共重合体、塩化ビニル重合体のような硬質で脆弱な重合体の衝撃強度を改良する方法として、例えばブタジエン系ゴムの如きジエン重合体にアクリロニトリル-スチレン共重合体の如き硬質で脆弱な重合体をグラフト重合する方法或いはこのようにして得たグラフト重合体を耐衝撃改良材としてアクリロニトリル-スチレン共重合体の如き硬質で脆弱な重合体に混合して使用する方法が採用されている。

しかしながらこの方法によるとジエン重合体はその分子中に多量の二重結合を有するため光や熱によつて劣化し易く、従つて耐候性、耐光性、及び耐変色性が悪く、製造初期には高い衝撃強度を維持しているものの光の照射下あるいは高温下に於て時の経過とともに急激に衝撃強度が低下し、且つ変色が激しく起る。この欠陥を補うために紫

外線吸収剤、抗酸化剤を添加する方法が行われているが若干改良された程度で実質的な意味での耐候性、耐光性及び耐変色性の改良にはさして効果が出ていない。

5 耐候性、耐光性、耐変色性を補うもう一つの方法として上記従来の採用されている方法に於いて更にチタンホワイト、カーボンブラック等の充填剤を添加する事により、光線を遮蔽して劣化を防止する方法があるが、これらの方法により得られたものを成形して成形物とした場合、この成形物の表面付近に存在するゴムの劣化には役に立たないのみならず充填剤による強度低下を来すため、従つて上記従来行われているいずれの方法も望ましい方法ではない。

15 本発明者等はこれら従来法に於ける欠点を解消する目的で研究を行つた結果、ジエン系重合体ラテックスの固形分として0.1乃至30重量部に、炭素数2乃至12のアルキル基をもつアクリル酸アルキルエステル9.9乃至95重量パーセントと多官能性ビニル単量体0.1乃至5重量パーセントの比率よりなるアクリル酸エステル系単量体混合物70乃至99.9重量部をグラフト重合させ、しかる後この生成グラフト重合体にアクリロニトリル、メタクリロニトリルの単量体群から選ばれたニトリル系単量体を40重量パーセント以下、炭素数1乃至4のアルキル基をもつメタクリル酸エステルを60重量パーセント以下及びスチレン、アルファメチルスチレンの単量体群から選ばれたスチレン系単量体20乃至80重量パーセントの割合からなる単量体合計量の40乃至400重量部をグラフト重合させることを特徴とする方法により、耐候性、耐光性及び耐変色性のすぐれた耐衝撃性グラフト重合体を製造することにより本発明を達成した。

30 本発明に使用するジエン系重合体としては、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ブタジエン-スチレン共重合体、ポリクロロブレンなどが代表的

である。

ジエン系重合体ラテックスの固形分が0.1重量部以下である場合には、これに上記アクリル酸エステル単量体をグラフト重合させることを試みても実質的に重合は行われず、又グラフト重合時のラテックスの安定性が悪く本発明の方法は適用できない。

ジエン系重合体ラテックスの固形分として30重量部以上用いた場合では最終重合体中に含まれる二重結合費が増大するため、耐候性、耐光性及び耐変色性が悪くなり本発明の目的が達成し得ないので不適である。

一次グラフト重合に使用される本発明に用いるアクリル酸エステル系単量体混合物は一挙に全量添加、2回以上の分割添加もしくは、連続的に滴下する方法のいずれを用いてもよい。

アクリル酸エステル系単量体混合物は、炭素数2乃至12のアルキル基をもつアクリル酸アルキルエステルと多官能性ビニル単量体とを本発明で規定する重量割合で混合してからその重合系に添加するので普通であるが別々に該重合系に添加しても差支えない。

グラフト重合に使用される多官能性ビニル単量体はアクリル酸エステルと共重合するものであればよく、例えばエチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン、トリメチロールプロパントリメタクリレート等がある。

尚、本発明に於いては、多官能性ビニル単量体0.1乃至5重量部の範囲外の使用でも、すぐれた耐候性、耐光性及び耐変色性を示すが、耐衝撃改良効果が不十分となるため不適である。

上記アクリル酸エステル系単量体混合物をグラフト重合するに際し、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メタクリル酸メチル、スチレン、ビニルエチルエーテル、酢酸ビニル、塩化ビニル、イソブチレン、マレイン酸ジエチル、アクリル酸、アクリル酸アミド、メタクリル酸アルリル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メチロールアクリルアミド等のアクリル酸アルキルエステルと共重合する単量体をアクリル酸エステル系単量体合計量の7重量パーセント以下の如き少量を使用してもよく、またこのグラフト重合に際し、例えばタ

ーシヤリドデシルメルカプタンのような連鎖移動剤を2重量パーセント以下の如き少量使用してもよい。

又、一次グラフト重合に際し、少量の乳化剤としてアニオン系乳化剤例えばドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、ラウリル硫酸ソーダ、ノニオン系乳化剤例えばポリオキシエチレンラウリルエーテルを使用してもよく、一次重合の触媒としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニアの如き過硫酸塩、キヌメンハイドロパーオキシドの如き有機過氧化物、アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ化合物等が使用される。これらの触媒とともに助触媒として亜硫酸ナトリウム、ナトリウムホルムアルデヒド、スルホキシレート、硫酸第一鉄等を使用してもよい。一次グラフト重合から二次グラフト重合へ移行する際、一次グラフト重合は完全に終了している必要はなく、アクリル酸エステル系単量体混合物の重合率が75%以上であれば二次グラフト重合のニトリル系単量体、メタクリル酸アルキルエステル、スチレン系単量体の混合物を添加しはじめてよい。

本発明の方法による二次グラフト重合、即ちニトリル系単量体、メタクリル酸アルキルエステル及びスチレン系単量体の単量体混合物をグラフト重合する際のこの単量体混合物の添加方法としては、一挙に全量添加する方法、2回以上の分割添加の方法、もしくは連続的に添加する方法などがある。二次グラフト重合に用いられる単量体混合物は通常は添加する前に混合されるが別々に添加することもできる。

二次グラフト重合の際少量の乳化剤としてアニオン系乳化剤例えばラウリル硫酸ソーダ或はノニオン系乳化剤例えばポリオキシエチレンセチルエーテルなどを使用してもよい。重合触媒としては、例えばアゾビスイソブチロニトリル、クメンハイドロパーオキシド、前記一次グラフト重合に用いた如き過硫酸塩を使用するとよい。またこれらの触媒とともに、助触媒として、亜硫酸ナトリウム、ナトリウム、ホルムアルデヒドスルホキシレート、硫酸第一鉄等を使用しうる。

二次グラフト重合に用いる単量体混合物の他に、これらと共重合可能な単量体例えばビニルトルエンを少量併用してもよく、またこの二次グラフト重合に際し、例えば、リン酸ソーダ類の如き pH

5

調節剤、ターシャリドデシルメルカプタンの如き分子量調節剤、その他反応に際し必要とする物質を適宜使用してもよい。

本発明の方法によりグラフト重合を行うのにあたり、即ち一次グラフト重合及び二次グラフト重合のいずれの場合でも重合温度は50℃乃至90℃が好ましい。

本発明により得られた耐衝撃グラフト重合体である重合体乳化物は、通常、凝固剤例えば塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、塩化ナトリウム等の塩類または、前記塩類と硫酸、塩酸等の酸との混合系で、凝固し脱水乾燥させる。このようにして得た重合体は一般に粉末状を呈しており、通常は、この重合体を押出機等でペレット化して熱可塑性樹脂として成形物等の成形材料として実用に供するが、この熱可塑性樹脂は、例えばアクリロニトリル-スチレン共重合体、メタクリル酸メチル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-メタクリル酸メチル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-スチレン-アルファメチルスチレン共重合体、アクリロニトリル-メタクリル酸メチル-アルファメチルスチレン共重合体、ポリ塩化ビニル等の耐衝撃性を改良するためこれらに混合して使用してもよい。

実施例 1

(1) 一次グラフト重合

使用物質	使用量 (重量部)
ポリブタジエンラテックス(固形分)	20
アクリル酸ブチル 96.3重量%	80
エチレングリコールジメタクリレート 3.7重量%	
過硫酸カリウム	0.5
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	1.0
水	200

まず反応容器内に上記量のポリブタジエンラテックス、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ及び

6

水を仕込み、次に上記量のアクリル酸ブチル、エチレングリコールジメタクリレートの単量体の混合物を仕込んで昇温し、反応容器が60℃になったら、上記量の過硫酸カリウムを添加し、ついで引続き6時間グラフト重合を行い、得られたグラフト重合体を以下一次グラフト重合体と称す。尚、この一次グラフト重合による重合率は99%以上であつた。

(2) 二次グラフト重合

使用物質	使用量 (重量部)
一次グラフト重合体(固形分)	100
アクリロニトリル 10重量%	300
メタクリル酸メチル 30 "	
スチレン 60 "	
ターシャリドデシルメルカプタン	0.5
過硫酸カリウム	0.5
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	1.0
水	1000

一次グラフト重合に引き続いて、二次グラフト重合を行うに際し、まず上記量の一次グラフト重合体に上記量の乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ及び水をそれぞれ仕込み、反応容器を60℃に保ち、上記量のアクリロニトリル、メタクリル酸メチル、スチレン及びターシャリドデシルメルカプタンの単量体の混合物を添加した後、上記量の過硫酸カリウムを加え、引き続き4時間重合する。この二次グラフト重合の重合率は98%であつた。二段グラフト重合により得られた重合体乳化物を塩化カルシウムを添加した熱水中で塩析し洗浄、脱水、乾燥を行つて白色の粉末を得た。更にこの粉末状樹脂を押出機でペレット化した。尚、前記重合体乳化物の粉体化並びにペレット化の方法は後述する各実施例のいずれの場合もすべて同様の方法によつた。

実施例 2

(1) 一次グラフト重合

使用物質	使用量 (重量部)
スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス(固形分)	10
アクリル酸ブチル 9.67重量%	90
ジビニルベンゼン 3.3 "	
クメンハイドロパーオキサイド	0.3
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	1.0
ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート	0.3
硫酸第一鉄	0.005
エチレンジアミンテトラ酢酸ソーダ	0.02
水	200

実施例1と同様に反応容器内に、上記量のスチレン-ブタジエン共重合ラテックス、水、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ソーダとを仕込み、続いて上記量のアクリル酸ブチル、ジビニルベンゼンの単量体混合物をそれぞれ仕込んだ後、上記量のクメンハイドロパーオキサイドを添加して、1時間40℃で予備混合した後60℃に昇温し、ただちに上記量の硫酸第一鉄、エチレンジアミンテトラ酢酸ソーダ及びナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートを夫々添加して引き続き4時間グラフト重合を行つた。この生成グラフト重合体を以下、一次グラフト重合体と称する。尚、この一次グラフト重合の重合率は85%であつた。

(2) 二次グラフト重合

使用物質	使用量 (重量部)
一次グラフト重合体(固形分)	100
アクリロニトリル 30重量%	100
スチレン 70 "	
ターシャリドデシルメルカプタン	0.5
クメンハイドロパーオキサイド	0.3
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	1.0
ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート	0.3
水	400

反応容器内に上記量の一次グラフト重合体、水、乳化剤を夫々仕込み次に上記量のアクリロニトリル、スチレン、ターシャリドデシルメルカプタンの単量体混合物と触媒クメンハイドロパーオキサイドを夫々添加し、1時間攪拌しながら40℃で混合し、しかる後60℃に昇温し上記量のナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートを添加する。引き続き4時間グラフト重合を行う。二次グラフト重合における重合率は98%であつた。

10 得られたグラフト重合体乳化物は実施例1と同様の操作で粉末状樹脂とした。

実施例 3

実施例2で得た粉末状樹脂を脆弱な樹脂であるポリ塩化ビニルアクリロニトリル-スチレン共重合体、及びアクリロニトリル-メタクリル酸メチル-スチレン共重合体の夫々と、次に示す割合で混合した。

(イ). ポリ塩化ビニル(カネビニールS-1008: 鐘淵化学社製) 80重量部

実施例2で得たグラフト重合体 20重量部

錫マレート系安定剤(N-2000E: 日東化成社製) 3重量部

ビスアミド系安定剤(ダイアミット200: 日本水素社製) 0.5重量部

上記配合物を2本ロールで160℃で10分間混練後、170℃で10分間熱プレスを行い樹脂シートを得た。

(ロ). アクリロニトリル-スチレン共重合体(アクリロニトリル含有率28%) 70重量部

実施例2で得たグラフト重合体 30重量部

上記混合物をスーパーミキサーで混合し、ついで押出機にてペレット化した。

(ハ). アクリロニトリル-メタクリル酸メチル-スチレン共重合体 70重量部

35 (アクリロニトリル10重量パーセント
メタクリル酸メチル30重量パーセント夫
夫含有)

実施例2で得たグラフト重合体 30重量部

40 上記配合物を前記(ロ)と同様の操作でペレット化した。

実施例 4

一次グラフト重合を行うにあたり、次表に示す如き量のジエン系ラテックスに、次表に示す如き量のアクリル酸エステル、エチレンジアミン

メタクリレート及び第3成分の単量体(表Iの一次グラフト用単量体)と一緒に添加して重合させ、しかる後に表Iの二次グラフト用単量体を用いて二次グラフト重合を行つた結果も併せ下記の表に示す。尚、これら一次グラフト重合及び二次グラフト重合の各重合は次表に於いて触媒として過硫酸カリウムを使用した実験の場合は、実施例1に、*

*又、触媒がクメンハイドロパーオキサイドを使用した実験の場合は実施例2にそれぞれ準じて行つた。

かくして得られた重合体ラテックスは、実施例5の方法に準じて後処理を行い白色粉末状樹脂を得た後押出機でペレット化した。

表 I

実施番号	ジエン系ラテックス(重量部)	一次グラフト重合用単量体				二次グラフト重合用単量体				触媒重量部
		アクリル酸ブチル(重量%) ※1	エチレンジクロールジメタクリレート(重量%) ※2	※1+※2の単量体合計量(重量部)	第3成分単量体(※1+※2に対する重量%)	ニトリル系単量体(重量%)	メタクリル酸メチル(重量%)	スチレン(アルファメチルスチレン)(重量%)	単量体合計量(重量部)	
イ	ポリブタジエン 10	97	3	90	アクリル酸 3	AN 30	—	70	300	KPS 0.3
ロ	ポリブタジエン 10	97	3	90	アクリルアミド 3	AN 10	30	60	300	CHP 0.3
ハ	スチレン-ブタジエン共重合体 10	98	2	90	スチレン 3	AN 10	30	40(20)	300	CHP 0.3
ニ	スチレン-ブタジエン共重合体 10	98	2	90	アクリロニトリル 5	MAN 20	10	50(20)	300	KPS 0.3
ホ	ポリクロロブレン 10	98	2	90	メタクリル酸メチル 5	AN 10	30	60	300	KPS 0.3
ヘ	ポリブタジエン 5	99	1	95	メタクリル酸アルリル 2	AN 30	—	70	300	KPS 0.3
ト	ポリブタジエン 15	99	1	85	メタクリル酸グリンジル 2	MAN 10	40	50	300	CHP 0.3
チ	スチレン-ブタジエン共重合体 5	99	1	95	メタクリル酸ヒドロキシエチル 2	AN 20	10	70	300	KPS 0.3

(註)

上表に於ける略号は、それぞれ下記の如き関係にある物質を示す。

KPS: 過硫酸カリウム

CHP: クメンハイドロパーオキサイド

AN: アクリロニトリル

MAN: メタアクリロニトリル

参考例 1

実験を試みた。

本発明の範囲からはずれた2段グラフト重合の

実験の方法は、表IIに示すジエン系ラテックス、

一次グラフト重合用単量体、二次グラフト重合用単量体及び触媒を使用し、実施例1に準じ、一次グラフト重合、二次グラフト重合を行つた後、生成グラフト重合体であるそれぞれの重合体乳化物を塩析凝固して、洗浄、脱水、乾燥を行い、かく*5

*して得られたそれぞれの白色粉末樹脂を押出機でペレット化した。

なお、表Ⅱ中の参考例1(ロ)は、重合速度が小さく、実施例1の方法では実質的に重合しなかつたので、ペレット化を行わなかつた。

表 Ⅱ

参考 例 番 号	ジエン系 ラテックス (重量部)	一次グラフト重合用単量体			二次グラフト重合用単量体				触 媒 (重量部)
		アクリル 酸ブチル (重量%)	エチレン グリコー ルジメタ クリレート (重量%)	単量体合 計量 (重量部)	ニトリル 系単量体 (重量%)	メタクリ ル酸メチ ル (重量%)	スチレン 系単量体 (重量%)	単量体合 計量 (重量部)	
イ	ポリブタジエン 50	96	4	50	AN10	30	60	300	KPS 0.3
ロ	ポリブタジエン 0.05	96	4	99.95	AN10	30	60	300	CHP 0.3
ハ	ポリブタジエン 5	90	10	95	MAN 30	—	70	300	KPS 0.3
ニ	ポリブタジエン 5	100	—	95	AN30	—	70	300	CHP 0.3
ホ	ポリブタジエン 10	97	3	90	AN50	—	50	300	KPS 0.3
ヘ	ポリブタジエン 10	96	4	90	—	—	100	300	KPS 0.3

(註)

表Ⅱに示した略記号はすべて実施例4の表Ⅰのそれに準じた。

次に実施例1、3及び4により得られたグラフト重合体、及び混合物を170℃で10分間熱プレスを行い、樹脂シートを作製し、それより物性測定用試験片を作成した。この試験の際、比較例として市販ABS樹脂のサイコラックT(字部サイコン社製)について併せ上記試験を行なつた。

各試験片をウェザーオメーターにて夫々50時間暴露した後、物性変化及び色相の変化を観察し、更に、加熱変色の観察も行つた。

上記試験に於いて強度測定は、引張試験残存伸び率、アイゾット衝撃、及びデュボン式落下衝撃の各試験により、色相変化はウェザーオメーター暴露及び加熱試料とも肉眼観察による相対比較により、又加熱変色試験の方法は、180℃に設定した空気恒温槽中に2時間放置後に取り出した試料により観察を行つたものでありこれらの結果は併せ次記表Ⅲに示す。

表

Ⅲ

照射時間 実施例	引張試験残存伸 び率(%)		アイゾット衝撃 (kg/cm)		デュボン式落下衝 撃(kg·cm)		色 相 変 化		加熱変色
	0時間	50時間	0時間	50時間	0時間	50時間	0時間	50時間	
実施例 1	75	60	25	20	>100	75	○	○	○
実施例 3									
(ロ)	50	42	12	10	50	33	○	○	○
(ハ)	50	40	13	11	50	37	○	○	○
実施例 4									
(イ)	60	47	25	20	100	55	○	○	○
(ロ)	70	58	20	17	80	50	○	○	○
(ハ)	75	52	21	18	80	48	○	○	○
(ニ)	75	50	26	20	>100	70	○	○	○
(ホ)	70	55	25	20	85	54	○	○	○
(ヘ)	60	51	25	22	90	62	○	○	○
(ト)	65	50	24	21	90	52	○	○	○
(チ)	60	51	25	21	100	65	○	○	○
比較例 (市販ABS樹 脂「サイコラッ クT」)	60	2	25	8	80	1>	△	×	×

(註)

(1)上表に於いて0時間の項はウエザオメーターにて暴露前の測定値であり50時間の項はウエザオメーターにて暴露後50時間経過後の測定値を示す。

(2)上表に於いて、色相変化及び加熱変色の項の表示に関し、○は極めて良好を、△は良を、×は不良をそれぞれ示す。

表Ⅲの結果によれば本発明の方法により製した樹脂は、暴露後の強度低下及び色相変化が比較例に比して極めて小さく、耐候性、耐光性の改良効果が顕著であることを示している。

また、熱変色に関しても極めて良好で、この点 35 前記本発明の実施例による場合にも改良効果は顕著である。

参考例 2

参考例1で得られたペレットを前記本発明による実施例の方法に準じて、物性測定用試験片を作

成し、暴露試験及び暴露試験後の物性評価、加熱変色観察を夫々の試料について行つた。

結果を表Ⅳに示す。

表Ⅳの結果より参考例1による場合はいずれも前記本発明の実施例による場合に比し暴露後の物性低下が著しいかまたは、はじめから強度の低いもので、これらの重合組成領域が、耐候性、耐光性、耐変色に関し効果が実質的に認められないことを示している。

表 IV

照射時間 参考例	引張試験残存伸び率(%)		アイソット衝撃(kg/cm)		デュボン式落下衝撃(kg·cm)		色相変化		加熱変色
	0時間	50時間	0時間	50時間	0時間	50時間	0時間	50時間	
イ	40	2	10	3	60	1>	○	×	×
ロ	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ハ	70	60	5	3	5	2	○	○	○
ニ	70	60	6	3	5	3	○	○	○
ホ	40	35	15	12	30	20	×	×	×
ヘ	10	3	2	2	1>	1>	○	△	△

(註)

- (1) 実験の方法は、すべて既述の表Ⅲに準じた。
 (2) 上表に於いて0時間及び50時間の各項の表示はそれぞれ既述の表Ⅲの(註)に準ずる。
 (3) 上表に於いて、色相変化及び加熱変色の項の表示に関し、○は極めて良好を、△は良を、×は不良をそれぞれ示す。

尚、本発明の示例である実施例3(イ)はポリ塩化20*社製) 3重量部
 ビニルと混合しているため、均性の評価を別に行 ビスマイド系安定剤(ダイアミット200:日
 った。 本水素社製) 0.5重量部
 この比較例として、 上記混合物を実施例3(イ)と同様の方法で樹脂シ
 ポリ塩化ビニル(「カネビニールS-1008」: ートを作成し、これより夫々試験片を作成した。
 鐘淵化学社製) 80重量部 25 暴露試験及び結果の評価は既述の本発明による実
 市販A.B.S樹脂(「カネエースB-12」: 鐘 施例の方法に準じて行つた。
 淵化学社製) 20重量部 結果を表Ⅴに示す。
 錫マレート系安定剤(N-2000E:日東化成*)

表 V

照射時間 実施例	引張試験残存伸び率(%)		アイソット衝撃(kg/cm)		デュボン式落下衝撃(kg·cm)		色相変化		加熱変色
	0時間	50時間	0時間	50時間	0時間	50時間	0時間	50時間	
実施例3(イ)	120	100	15	14	>100	>100	○	○	△
比較例 (ポリ塩化ビニル 市販ABS樹脂)	115	10	17	5	>100	5	○	△	×

(註)

- (1) 上表に於いて0時間及び50時間の各項の表示はそれぞれ既述の表Ⅲの(註)に準ずる。
 (2) 上表に於いて、色相変化及び加熱変色の項の表示に関し、○は極めて良好を、△は良を、×は不良をそれぞれ示す。

17

特許請求の範囲

1 ジエン系重合体ラテックスの固形分として
0.1乃至30重量部に、炭素数2乃至12のアル
キル基をもつアクリル酸アルキルエステル99.9
乃至95重量パーセントと多官能性ビニル単量体
0.1乃至5重量パーセントの比率よりなるアクリ
ル酸エステル系単量体混合物70乃至99.9重量
部をグラフト重合させ、しかる後この生成グラフト
重合体に、アクリロニトリル、メタクリロニト

18

リルの単量体群から選ばれたニトリル系単量体を
40重量パーセント以下、炭素数1乃至4のアル
キル基をもつメタクリル酸アルキルエステルを
60重量パーセント以下及びスチレン、アルファ
メチルスチレンの単量体群から選ばれたスチレン
系単量体20乃至80重量パーセントの割合から
なる単量体合計量の40乃至400重量部をグラ
フト重合させることを特徴とする耐衝撃グラフト
重合体の製造方法。